

Фотолюминесценция и конфайнмент экситонов в пористых неупорядоченных пленках

© Н.В. Бондарь*, М.С. Бродин*, А.М. Бродин⁺, Н.А. Матвеевская*

* Институт физики Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

⁺ Национальный технический университет Украины „КПИ“,
03056 Киев, Украина

• Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины,
61001 Харьков, Украина

E-mail: bond@iop.kiev.ua

(Получена 27 мая 2015 г. Принята к печати 14 июля 2015 г.)

Исследованы размерный эффект экситонов в квантовых точках на поверхности сфер SiO_2 и фазовый перколяционный переход в пленках на основе смеси чистых сфер SiO_2 и покрытых квантовыми точками CdS (наночастицы SiO_2/CdS). Обнаружено, что за счет большой поверхностной энергии сфер осажденные на ее поверхность квантовые точки деформируются, в результате чего модифицируется размерный эффект экситонов, сохраняясь только в одном направлении — нормальном к поверхности сфер. В результате энергия основного состояния экситонов проявляет сложную зависимость как от радиуса квантовых точек, так и от размера сфер. Впервые в оптических спектрах пленок на основе смеси зафиксировано образование кластеров наночастиц малых размеров, а затем, при критической их концентрации $\sim 60\%$, перколяционного кластера. Последняя величина вдвое превышает ту, которую дает модель геометрической „цветной перколяции“, что является результатом взаимодействия между наночастицами субмикронных размеров. Получена и проанализирована связь между основными параметрами такого перехода — пористостью пленок, координационным числом и величиной, определяющей количество частиц в перколяционном кластере.

1. Введение

Полупроводниковые нанокристаллы сферической формы — квантовые точки (КТ) — можно, очень условно, разделить на три группы. К первой, наиболее исследованной, относятся обычные полупроводниковые КТ, полученные в диэлектрических матрицах со слабо или неактивированной поверхностью. Энергия экситонов здесь зависит от радиуса КТ, глубины потенциальных ям для электронов и дырок, которые в большинстве случаев принимаются бесконечно глубокими на границе раздела КТ–матрица, а также поляризации вклада, если диэлектрическое рассогласование двух фаз большое [1,2]. Из-за наличия оборванных связей внешних атомов на поверхности КТ в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) таких структур доминируют полосы, связанные с состояниями запрещенной зоны КТ, в результате чего их квантовый выход $< 10\text{--}15\%$ [2]. Ко второй группе, которая в настоящее время интенсивно исследуется, относятся объекты типа ядро/оболочка (core/shell) [3]. Здесь КТ покрыты оболочкой другого полупроводника, энергия запрещенной зоны которого не обязательно больше, чем у КТ. Оболочка пассивирует оборванные связи последних, уменьшая количество состояний в запрещенной зоне, увеличивая тем самым квантовый выход. Однако более важным в этих структурах является их функциональная возможность перестройки не только энергетического спектра носителей, но и пространственного расположения последних в объеме структуры. Подбирая радиус КТ, толщину оболочки и соответствующие полупроводники, можно получать квантовые структуры

разных типов (тип — I, II, квазитип — I и т.д.), добиваясь локализации электрона и дырки в КТ, в оболочке или их пространственного разделения [3].

К третьей, наименее исследованной, группе относятся структуры, в которых КТ выращены или внутри, или на поверхности субмикронных диэлектрических сфер типа SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 . Когда одна или небольшое количество КТ находятся внутри диэлектрической сферы, то такие структуры, типа „булочки с изюмом“ („raisin bun“), по своим оптическим свойствам напоминают образцы второй группы, упомянутые выше [4,5]. Если КТ покрывают поверхность сферы, то пространственный эффект экситонов в них меняется необычным образом — он слабо зависит от радиуса КТ. Впервые мы обратили на это внимание, исследуя пленки на основе сфер SiO_2 , покрытых КТ ZnO [6], где указали, что возможная причина этого заключается в деформации первоначальной сферической формы КТ на поверхности сфер SiO_2 за счет большей ее поверхностной энергии. В результате этого квантование движения экситонов сохраняется только в направлении, нормальном к поверхности сферы, и практически перестает зависеть от радиуса исходных КТ. Кроме этого, было отмечено, что такие структуры являются хорошими моделями для изучения фазового перехода экситонов на сферической поверхности.

В предлагаемой работе представлены результаты исследований квантово-размерного эффекта экситонов в пленках на основе наночастиц (НЧ) [сферы SiO_2 покрытые КТ CdS] с разной степенью покрытия поверхности сфер и разными радиусами (R_0) КТ CdS , а также

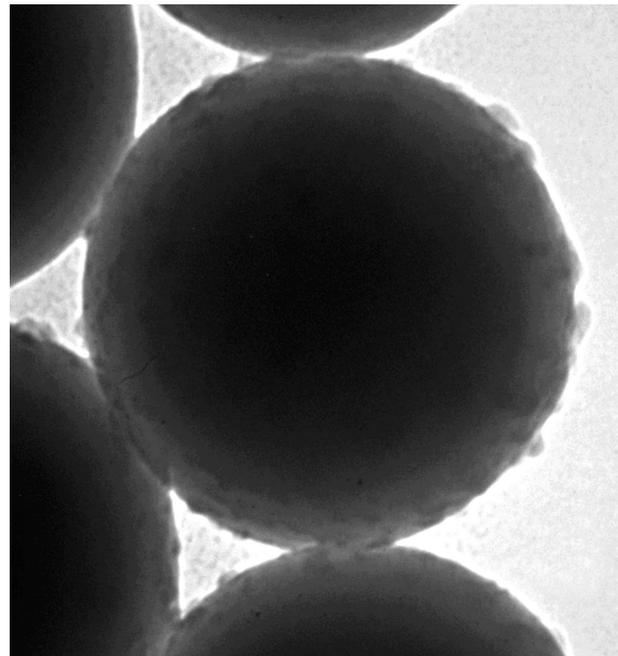
фазового перехода экситонов в пленках на основе смесей непокрытых (чистых) сфер (ЧС) SiO_2 и НЧ. В образцах первой группы обнаружена нетипичная зависимость энергии экситонов от размера КТ, осажденных на поверхности сфер SiO_2 , которая отклонялась от зависимости R_0^{-2} . Энергия основного состояния оставалась практически неизменной даже в КТ, первоначальный размер которых вдвое превышал борковский радиус экситонов в объемном CdS (~ 3 нм). Мы пришли к выводу, что, как и в случае структур SiO_2/ZnO , причина этого заключается в большой поверхностной энергии ЧС, деформирующей первоначальную форму КТ CdS . В случае пленок на основе смесей ЧС и НЧ впервые обнаружен фазовый переход экситонов при критической концентрации НЧ. На основе анализа структуры полученных оптических спектров и внутренней структуры пленок из ЧС и НЧ показана связь между величиной пористости, координационным числом и пороговой величиной НЧ в перколяционном кластере.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Технология получения образцов и их параметры

Субмикронные сферы SiO_2 с радиусом $R \sim 150$ нм и дисперсией по размерам $\leq 7\%$ были получены модифицированным методом Штобера [7] в результате гидролиза тетраэтилортосиликата с дальнейшей его конденсацией в среде абсолютного этанола. Синтез сфер проводился при $T \sim 30^\circ\text{C}$ с молярным соотношением реагентов $\text{TEOS}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:12.5:47$. КТ CdS были получены по обменной реакции в водных растворах в присутствии стабилизатора [полиакриловой кислоты (ПАК)] с $M_w = 2000$ г/моль и концентрацией 0.07 мас %: $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CdS} \downarrow + 2\text{NaCl}$. Для контролируемой адсорбции КТ CdS на поверхность сфер SiO_2 и получения НЧ необходимо сформировать буферный слой с упорядоченными функциональными группами для электростатической связи КТ CdS с поверхностью темплаты. Модификация поверхности SiO_2 монослоем бифункциональных органических молекул обеспечивает перезарядку поверхности SiO_2 и понижает ее поверхностную энергию. Образование монослоя модифицирующих органических молекул на поверхности сфер предотвращает нежелательное взаимодействие функциональных групп между собой и исключает появление стерических препятствий для равномерного размещения КТ на поверхности темплаты. В качестве модифицирующего соединения использовался 3-аминопропилтриэтоксисилан $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, молекулы которого образуют с силанольными группами на поверхности SiO_2 ковалентную химическую связь и за счет аминогруппы обеспечивают адсорбцию КТ CdS на поверхность сферы.

Особенностью темплат из сфер SiO_2 является зависимость активности силанольных групп на поверхности



50 nm

Рис. 1. ТЕМ изображения НЧ с величиной $P \sim 0.2$ и $R_0 \sim 2$ нм.

сфер от их кривизны, количество которых с уменьшением радиуса сфер растёт. Таким образом, наибольшее число активных центров формируется на поверхности сфер SiO_2 малого диаметра. С уменьшением размера сфер (< 100 нм) увеличивается степень их агрегации в растворе вследствие роста поверхностной энергии, поэтому необходимо использовать сферы SiO_2 больших размеров. НЧ были получены методом контролируемой адсорбции изолированных КТ CdS из водного раствора на поверхность сфер SiO_2 при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, повышение которой приводило к уменьшению агрегативной устойчивости полученных суспензий НЧ и в результате к слипанию и коагуляции. Для обеспечения равномерного заполнения поверхности сфер КТ CdS и предотвращения образования конгломератов на поверхности процесс адсорбции проводился при дефиците КТ. Экспериментально установлено, что на протяжении одного цикла адсорбции, продолжающегося 2 ч, заполняется ~ 0.15 поверхности сферы SiO_2 . Для увеличения плотности заполнения цикл адсорбции повторяли 3 раза до заполнения поверхности на ~ 0.5 . На рис. 1 показаны изображения НЧ, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (transmission electron microscope (TEM)). Степень заполнения поверхности (P) оценивали как отношение площади поверхности сферы SiO_2 , покрытой КТ, к общей ее поверхности. В процессе адсорбции КТ CdS однородно распределялись по поверхности SiO_2 , формируя монослой толщиной, которая определяется как R_0 , так и величиной поверхностной энергии сфер SiO_2 .

После получения пленки прогревали при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Полученные НЧ имели узкое распределение по размерам и не агломерировали, поскольку макромолекулы стабилизатора создают на поверхности КТ CdS защитную оболочку, препятствующую их агрегации, как это видно из данных ТЕМ, показанных на рис. 2, *a*. На рис. 2, *b* показаны поверхность и боковой срез пленки из НЧ, свидетельствующие о их высокой пористости и однородности.

В работе были исследованы две группы пленок одинаковой толщины 5–8 мкм, но разного состава. Первая состояла только из НЧ, но с разными $R_0 \sim 2$ –9.6 нм и $P \sim 0.2$. Вторая группа пленок была получена на основе смесей ЧС и НЧ с $R_0 \sim 2$ нм и $P \sim 0.5$. Соотношение $n_1(\text{ЧС}):n_2(\text{НЧ})$ в смесях составляло: 0.8:0.2, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.4:0.6, 0.2:0.8. Пленки были получены методом распыления суспензии НЧ заданной концентрации на подогретую кварцевую подложку, которую для улучшения адсорбции первого слоя НЧ модифицировали молекулами 3-аминопропилтриэтоксисилана. В качестве пленкообразующего вещества использовалась ПАК $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ с молекулярной массой

Соотношение ЧС и НЧ в смесях, плотность частиц в суспензии и пленке

Смеси SiO ₂ : SiO ₂ /CdS	Количество ЧС и НЧ в 1 см ³ суспензии		Количество ЧС и НЧ в пленке	
	SiO ₂	SiO ₂ /CdS	SiO ₂	SiO ₂ /CdS
0.8:0.2	$8.99 \cdot 10^{11}$	$8.95 \cdot 10^{10}$	$2.36 \cdot 10^{11}$	$2.35 \cdot 10^{10}$
0.7:0.3	$6.99 \cdot 10^{11}$	$2.68 \cdot 10^{11}$	$2.10 \cdot 10^{11}$	$8.05 \cdot 10^{10}$
0.5:0.5	$4.99 \cdot 10^{11}$	$4.47 \cdot 10^{11}$	$1.27 \cdot 10^{11}$	$1.14 \cdot 10^{11}$
0.4:0.6	$2.99 \cdot 10^{11}$	$6.26 \cdot 10^{11}$	$1.02 \cdot 10^{11}$	$2.13 \cdot 10^{11}$
0.2:0.8	$1.99 \cdot 10^{11}$	$7.16 \cdot 10^{11}$	$5.91 \cdot 10^{10}$	$2.12 \cdot 10^{11}$

100 000 г/моль. Массу пленок контролировали гравиметрическим методом и для всех образцов сохраняли постоянной: ~ 0.004 – 0.005 г. В таблице приведены плотность ЧС и НЧ в суспензии и в пленке, рассчитанные исходя из массы сформированной пленки, массы сфер обоих видов, площади и толщины пленки.

Размеры, морфологию и элементный состав синтезированных образцов исследовали с помощью ТЕМ-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ и сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LV с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 и детектором дифракции обратноотраженных электронов NKL Channel-5 EBSD. Образцы были приготовлены по стандартной методике нанесением коллоидных растворов образцов на медные пленки, покрытые тонким слоем углерода или на никелевые подложки с дальнейшей сушкой при комнатной температуре. Химическую структуру образцов исследовали с помощью спектрофотометра XPS-800 Kratos.

2.2. Особенности оптических спектров полученных пористых пленок

На образцах первой и второй групп были записаны оптические спектры пропускания (TS), поглощения (AS) и диффузного отражения (DRS), а также спектры ФЛ при комнатной температуре. Необходимость в спектрах диффузионного отражения вызвана значительным рассеянием света в пористых пленках, структура которых показана на рис. 2, *b*. В спектрах пропускания и поглощения наблюдаются уширенные пики, поэтому для обеих групп пленок дополнительно записывались спектры диффузионного отражения, которые затем обрабатывались по модели Кубелки–Мунка $[F(R) = (1 - R)^2 / 2R]$.

Поскольку спектры диффузионного отражения обеих групп образцов были похожими, на рис. 3 показаны только спектры двух образцов первой группы с $R_0 \sim 2$ и 7.5 нм, энергия основного состояния $[E_{1s}(R_0)]$ которых после пересчета оценивалась по границе поглощения. На рис. 4 (кривая 1) точками показаны значения $E_{1s}(R_0)$, полученные на пленках первой группы с разными R_0 , а на вставке — спектры пропускания пленок с $R_0 \sim 2$ и 7.5 нм, где видны перегибы кривых в области $E_{1s}(R_0)$.

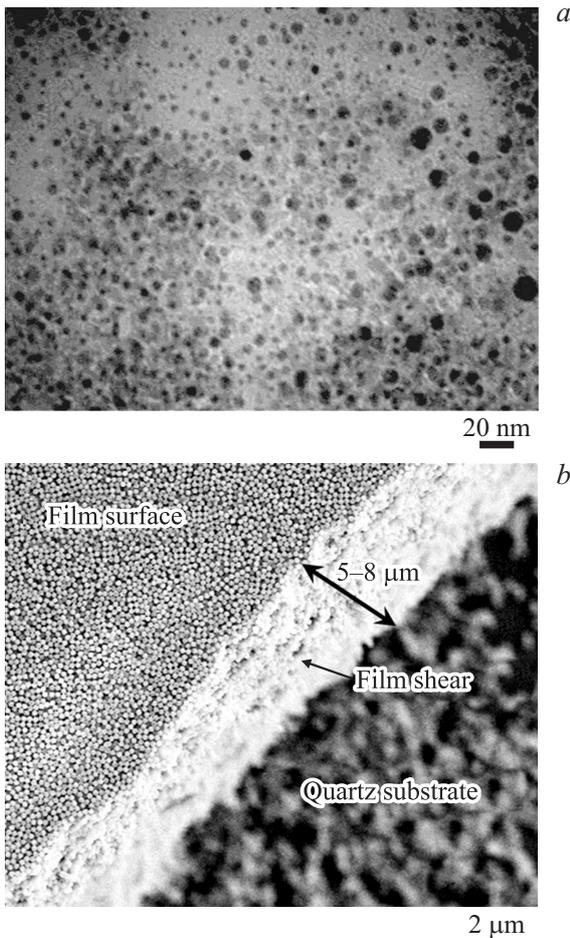


Рис. 2. ТЕМ изображения: *a* — КТ CdS в суспензии; *b* — поверхность, боковой срез и толщина пленки из НЧ на кварцевой подложке.

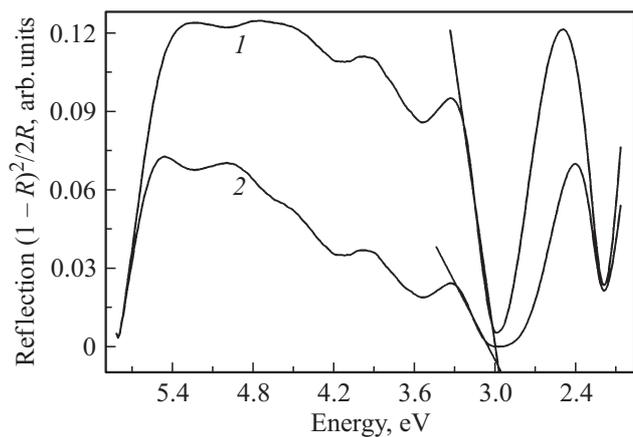


Рис. 3. Спектр диффузионного отражения пленок первой группы: 1 — $R_0 \sim 2$ нм; 2 — $R_0 \sim 7.5$ нм.

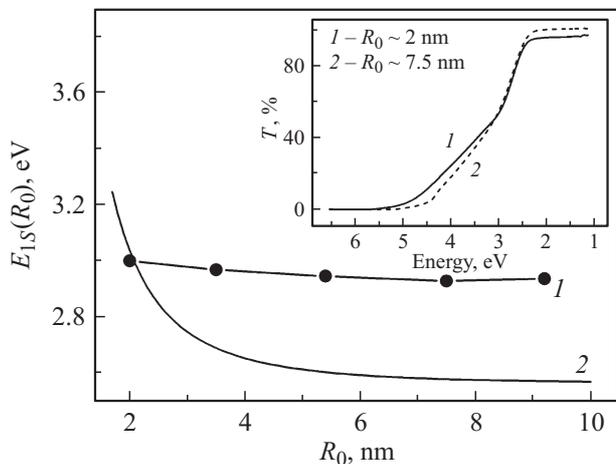


Рис. 4. Зависимость $E_{1s}(R_0)$ в образцах первой группы: 1 — экспериментальные точки (линии проведены для глаз); 2 — кривая уравнения (3); на вставке — спектры пропускания образцов с $R_0 \sim 2$ и 7.5 нм.

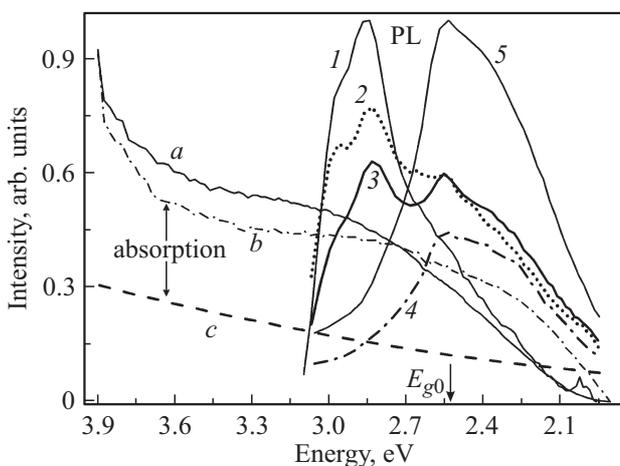


Рис. 5. Спектры поглощения (a , b , c) и ФЛ пленок второй группы на основе смесей ЧС и НЧ: a — (0.8:0.2); b — (0.5:0.5); c — пленка с ЧС; ФЛ: 1 — (0.8:0.2); 2 — (0.7:0.3); 3 — (0.5:0.5); 4 — (0.4:0.6); 5 — (0.2:0.8), нормализованные на величину интенсивности кривой 1.

На рис. 5 показаны спектры поглощения и ФЛ пленок на основе смесей ЧС и НЧ с $P \sim 0.5$ и $R_0 \sim 2$ нм, а также спектры поглощения пленок ЧС (непокрытых сфер SiO_2). В то время как в спектрах поглощения (c) в области $E_{1s}(R_0)$ нет особенностей, в спектрах поглощения (a) наблюдается уширенный пик, по положению коррелирующий с сильным пиком полосы ФЛ, позволяя говорить об экситонном источнике, формирующем эти спектры. Отметим, что спектры пропускания, поглощения и диффузионного отражения были записаны на спектрометре „Spesord-40M“, а спектры ФЛ на спектральной установке с разрешающей способностью не хуже 0.5 нм при $T = 300$ К и возбуждении He–Cd-лазером с $\lambda = 325$ нм и средней мощностью ~ 10 мВт.

3. Обсуждение полученных результатов

3.1. Конфайнмент экситонов в разреженных массивах квантовых точек на сферической поверхности

Прежде чем анализировать размерный эффект экситонов в массиве КТ CdS на сферической поверхности, определим, в каком состоянии по отношению к перколяционному порогу находится экситонная система в массиве КТ при значениях $P \sim 0.2$ и 0.5. Для этого оценим максимальную площадь поверхности сферы, которую можно покрыть равными по размерам и симметричными объектами, например сферическими шапочками („spherical caps“) с R_0 (в нашем случае КТ CdS). Такой анализ, насколько нам известно, на подобных структурах ранее никем не проводился.

Рассмотрим круг со сферическим (угловым) радиусом R_0 на поверхности сферы SiO_2 и найдем количество таких кругов (N), которыми можно равномерно покрыть всю поверхность сферы так, чтобы они не перекрывались. На сегодня, насколько нам известно, эта задача не имеет завершеного математического решения, однако в пределе $N \rightarrow \infty$ граничная величина составляет $P_0 \sim 0.74$, что меньше покрытия плоской поверхности ~ 0.91 [8]. Можно условно предположить, что для значений $P \leq P_0/2$ экситонная система в массиве КТ на поверхности сферы находится ниже порога перколяции, что характерно для первой группы пленок, где $P \sim 0.2$, поэтому экситоны там локализованы в отдельных КТ CdS. Чтобы убедиться в этом, оценим среднее расстояние $\langle \xi \rangle$ между центрами ближайших КТ на поверхности сферы. В работе [6] мы проводили такие расчеты, но для плоской поверхности, что внесло небольшую погрешность в оценку $\langle \xi \rangle$. Величину $\langle \xi \rangle$ можно рассматривать как хорду между центрами ближайших КТ и как геодезическую кривую на поверхности сферы, но при больших N разность между ними несущественна. Если выделенную КТ поместить в полюсе сферы, то вероятность ($W_m(\theta)$) найти ее m -го ближайшего

соседа в угле θ_m имеет вид [9]

$$W_m(\theta) = \frac{(N-1)! \sin(\theta) [1 - \cos(\theta)]^{m-1}}{2^{N-1} (N-m-1)! (m-1)!} [1 + \cos(\theta)]^{N-m-1}. \quad (1)$$

Тогда для $\langle \theta \rangle_m$ имеем

$$\langle \theta \rangle_m = \int_0^\pi \theta W_m(\theta) d\theta. \quad (2)$$

Для $m = 1$ и больших N $\langle \theta \rangle_1 \sim (\pi/N)^{1/2}$, поэтому $\langle \xi \rangle = R(\pi/N)^{1/2}$. Количество последних на поверхности сферы оценим как $N = 4\pi R^2 P / [2\pi R^2 (1 - \cos(\alpha))]$, где α — угол, стягивающий сферический радиус. Если $P \sim 0.2$, то в пленках первой группы $\langle \xi \rangle / 2R_0 \sim 1.31$, в то же время в пленках на основе смесей ЧС и НЧ $P \sim 0.5$ и $\langle \xi \rangle / 2R_0 \sim 0.56$. Потенциальные ямы для электронов и дырок в КТ CdS на поверхности сфер SiO₂ являются асимметричными и глубокими, поскольку КТ окружены диэлектриком. Поэтому можно предположить, что перекрытие волновых функций экситонов между ближайшими КТ в пленках первой группы мало, поэтому экситонная система там находится ниже порога протекания. В то же время в пленках второй группы, из-за большего значения P , ближайшие КТ перекрываются между собой, поэтому вероятность образования перколяционного порога экситонов на поверхности сфер там значительно выше.

Анализ конфайнмента экситонов в КТ CdS на сферической поверхности начнем с кривой 1 на рис. 4, где показаны экспериментальные значения $E_{1s}(R_0)$ для пленок первой группы, смещенные в синюю сторону по отношению к энергии запрещенной зоны объемного CdS, $E_{g0} = 2.54$ эВ. Кривая, проведенная по этим точкам, имеет нетипичную форму для размерного эффекта экситонов, поэтому для сравнения рассмотрим обычный размерный эффект экситонов в сферической КТ в приближении эффективной массы и однозонной модели. При бесконечно глубоких потенциальных ямах электронов и дырок и согласованных диэлектрических постоянных КТ и матрицы $E_{1s}(R_0)$ имеет следующий вид [1–3]:

$$E_{1s}(R_0) = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R_0^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon_0 R_0}, \quad (3)$$

где μ — приведенная масса экситона и $\epsilon_0 \approx 8.7$ — диэлектрическая постоянная объемного CdS. Зависимость $E_{1s}(R_0)$, полученная из (3), показана на рис. 4 (кривая 2), откуда видно расхождение кривых 1 и 2 при $R_0 > 2$ нм. Как отмечалось выше, причина этого в высокой поверхностной энергии сфер SiO₂, которая, хотя и снижена за счет перезарядки органическими молекулами, остается достаточной для деформации сферической КТ CdS в диско- или линзоподобную. Сложно перечислить все последствия такой деформации, но кроме изменения формы, очевидно, происходит и изменение постоянной

решетки КТ CdS. Квантованное движение экситонов в таких КТ сохраняется преимущественно вдоль одного направления — высоты диска или линзы, т. е. в нормальном направлении к поверхности сферы. С увеличением R_0 (т. е. массы КТ) растет высота диска или линзы, поэтому $E_{1s}(R_0)$ уменьшается, как это видно из рис. 4 (кривая 1). Поскольку поверхностная энергия сфер SiO₂ зависит от R , то и $E_{1s}(R_0)$ будет проявлять сложную зависимость как от R_0 , так и от R . Это, очевидно, та особенность, которая выделяет эти квантовые структуры среди других, выращенных в 2D и 3D размерностях, где наблюдается конфайнмент носителей.

3.2. Фазовый переход экситонов в пористых неупорядоченных пленках на основе структур ядро/оболочка

Как отмечалось выше, основной результат, полученный на пленках второй группы, — это обнаружение фазового перколяционного перехода экситонов в бинарной системе на основе смесей ЧС и НЧ. Доказательством этого служат оптические спектры ФЛ и поглощения (b) образцов. В пленках с малой концентрацией НЧ ($n_2 \sim 0.2$) наблюдается корреляция в положении пиков в спектрах поглощения (a) и ФЛ (рис. 5, кривая 1), свидетельствующая об экситонном характере излучения. Смещение энергии пиков в спектрах поглощения (a) и ФЛ относительно E_{g0} на ~ 400 мэВ обусловлено сильным размерным эффектом экситонов в КТ. Кривая 1 довольно узкая и асимметричная с затянутым длинноволновым хвостом, состояния которого образованы молекулами ПАК и связями Si = O на поверхности сфер.

При $n_2 > 0.2$ единичная полоса ФЛ расщепляется на высоко- и низкоэнергетический пики (рис. 5). Это подтверждается и спектрами поглощения (b) образцов с $n_2 = 0.5$, максимум которых уширяется и смещается в красную сторону. Расщепление полосы ФЛ обусловлено двумя факторами. Первый — делокализацией экситонов в массиве КТ на поверхности сфер благодаря большой величине их покрытия в этих образцах: $P \sim 0.5$. Второй — сосуществованием единичных НЧ, где экситоны остаются локализованными, и малых кластеров НЧ, где они делокализованы и могут двигаться по объему кластера. Наконец, при $n_2 \sim 0.6$ образуется перколяционный кластер связанных НЧ, приводя к исчезновению высокоэнергетического пика полосы ФЛ. В первой группе пленок из-за малой величины P делокализации экситонов не происходит, а следовательно, не происходит образования перколяционного кластера, поэтому полоса ФЛ этих пленок (не показанная на рисунке) не расщепляется. Отметим, что в массивах КТ полупроводников, в стационарных условиях возбуждения, обнаружить перколяционный порог экситонов трудно, в отличие от структур с металлическими наполнителями, где его фиксируют по резкому нарастанию проводимости в образце. Поэтому, насколько нам известно, описанное

выше является первым наблюдением этого явления в массиве КТ.

Теперь остановимся на некоторых особенностях образования перколяционного кластера в смеси ЧС и НЧ. Увеличение n_2 ведет к увеличению вероятности образования малых кластеров НЧ. Но на процесс образования последних также влияет и химическая природа лигандов и особенности поверхности ЧС и НЧ, поэтому вероятность связывания двух НЧ (НЧ ↔ НЧ) больше, чем НЧ ↔ ЧС или ЧС ↔ ЧС, благодаря действию слабых электростатических сил [10,11]. Поскольку сферы SiO₂ очень твердые с плотностью $\rho \sim 2.54 \text{ г/см}^3$, то их контакты между собой точечные (рис. 1). В местах этих контактов происходит перекрытие поверхностных слоев, образованных КТ CdS, приводя к делокализации экситонов, которые теперь могут двигаться по объему кластера НЧ. В результате исчезает размерный эффект и экситоны не дают вклада в интенсивность высокоэнергетического пика полосы ФЛ, поскольку их энергия становится $E \sim E_{g0}$. Это видно из кривых 2 и 3 на рис. 5, где интенсивность отмеченного пика падает с ростом n_2 в смеси, в свою очередь приводя к росту интенсивности низкоэнергетического пика полосы ФЛ. Наконец, как уже было сказано, при $n_{2c} \sim 0.6$ высокоэнергетический пик полосы ФЛ практически исчезает (кривая 4), подтверждая образование перколяционного кластера. Интегральная интенсивность полосы ФЛ (кривая 4) падает вследствие уменьшения силы осциллятора экситонного перехода при расплывании волновой функции на макроскопическое расстояние. При дальнейшем увеличении n_2 до 0.8 интенсивность полосы ФЛ снова увеличивается (кривая 5), отражая увеличение количества КТ CdS. Следует обратить внимание на то, что высокоэнергетический пик полосы ФЛ (кривая 1), является дублетом, расстояние между компонентами которого $\sim 120 \text{ мэВ}$. Причина расщепления нами не установлена, но аналогичное расщепление $\sim 160 \text{ мэВ}$ мы наблюдали в других образцах с КТ CdS, выращенными в стекле, где дано объяснение его природы [12].

3.3. Влияние взаимодействия частиц на протекания экситонов: пористость, координационное число и порог перколяции

Для качественного объяснения явления фазового перехода экситонов в пленках на основе смесей рассмотрим связь между величиной пористости пленки $p(R)$, координационным числом z_i НЧ и величиной P_c — долей частиц в перколяционном кластере (the fraction of particles within a percolation cluster), являющимися одними из основных параметров, характеризующих этот переход [13–15]. Здесь мы пренебрегаем влиянием на эти параметры распределения ЧС и НЧ по размерам, которое, как показали гистограммы, является гауссовым с дисперсией $\sim 7\%$. Как известно, плотные упаковки

твердых сфер образуются под действием гравитационных или когезивных сил в зависимости от размера сфер. Если последние превышают 100–200 мкм, то доминируют силы гравитации, а если размеры сфер меньше, то основную роль играют силы когезии (ван-дер-ваальсовы и электростатические) [10,11]. Рассмотрим сначала связь перечисленных параметров в случайной плотной упаковке твердых макросфер (particulate) с размерами больше 100 мкм, образовавшейся под действием силы гравитации. Это необходимо для выяснения характерных отличий макросистем от исследованных нами пленок. Если макросферы монодисперсные, то величина пористости упаковки составляет: $p_0 = 1 - k \sim 0.4$ (0.36), где $k \sim 0.6$ (0.64) — коэффициент случайной свободной (плотной) упаковки (loose (dense) random packing). Для бинарной смеси, состоящей из частиц матрицы (m -particles) и включений (i -particles) с радиусами r_i и r_m , $p(\alpha)$ уже сложным образом зависит от $\alpha = r_i/r_m$ [16]. Координационное число также зависит от α , и если отличие r_i и r_m небольшое ($1/3 \leq \alpha \leq 3$), то $z_i(\alpha) = Z_0 n_i / [n_i - (1 - n_i)\alpha]$, где $Z_0 \sim 6$ — среднее координационное число и $n_i + n_m = 1$, где $n_{i,m}$ — относительная доля частиц включения (матрицы) в смеси (the number fraction of inclusion (matrix)) [16,17]. Частицы включений образуют контакты не только между собой, но и с частицами матрицы, и наоборот. Однако вблизи и выше порога важно знать связь между числом контактов частиц включений, по которым идет перколяция и P_c , что было сделано в [16] при $1/3 \leq \alpha \leq 3$:

$$P_c = \left[1 - (2 - z_i/2)^{2.5} \right]^{0.4}. \quad (4)$$

Моделирование, проведенное в [16], показало, что перколяционный кластер включений (в нашем случае НЧ) впервые зарождается при $z_i \sim 2$, а при $z_i \sim 4$ все включения связаны между собой. Теперь рассмотрим связь этих параметров в исследованных нами пленках, представляющих собой бинарную смесь субмикронных твердых сфер. Если обозначить радиус НЧ как $R_1 = R + R_0$, то $\alpha = R/R_1 \sim 1$ и пленки можно считать составленными из квазимонодисперсных сфер. В такой смеси частиц субмикронных размеров с необработанной специальной поверхностью силы адгезии (ван-дер-ваальсовы и электростатические) доминируют над силами гравитации, приводя к уменьшению плотности упаковки и увеличению ее пористости, как это видно из рис. 2, b . В результате могут формироваться цепочкоподобные структуры с экстремально малым координационным числом, поэтому определение зависимости $p(R)$ является сложной задачей. В большинстве исследований полученные экспериментальные результаты аппроксимируют следующим выражением [13–15]:

$$p(R) = p_0 + (1 - p_0) \exp(-aR^b), \quad (5)$$

где a — величина, зависящая от плотности вещества сфер и константы Гамакера (H), $b \sim 0.47$. Зная плотность сфер SiO₂, $H \sim 8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, и выразив радиус

НЧ в микронах ($R_1 \sim 0.15$ мкм), для $p_0 \sim 0.4$ получим $a \sim 0.358$ и $p(R_1) \sim 0.87-0.884$. Если структура упаковки определяется взаимодействием частиц, то имеется несколько эмпирических выражений, связывающих $p(R)$ и $z_i(R)$ в разных областях значений последней величины [11]. На наш взгляд, наиболее приемлемыми являются те, которые для большого значения пористости $p(R)$ дают минимальную величину $z_i \sim 2$ [13–15]:

$$z_i(R) = 1.126 \exp[3.2(1 - p(R))] + 0.86 \exp[-3.5(1 - p(R))], \quad (6a)$$

$$z_i(R) = \bar{z}_0 \frac{1 + m(1 - p(R))^4}{1 + n(1 - p(R))^4}, \quad (6b)$$

где $\bar{z}_0 = 2.02$, $m, n = 87.38$ и 25.81 соответственно. Для больших R величина $z_i(R)$ в (6a) и (6b) стремится к $Z_0 \sim 6-8$, т.е. среднему координационному числу в макроупаковке твердых сфер. Для малых R (субмикронных размеров) оба выражения дают минимальное значение координационного числа в бинарной смеси ЧС и НЧ: $z_i(R_1) \sim 2.03-2.25$. Выбрав среднее значение $\langle z_i(R_1) \rangle \sim 2.1$, получим $P_c \sim 0.43n_{2c}$, и взяв количество НЧ из таблицы для $n_{2c} = 0.6$, можно определить количество НЧ, образующих перколяционный кластер. Теперь проанализируем полученные результаты. Хорошо известно [18–20], что в плотной случайной упаковке монодисперсных сфер с размерами > 100 мкм, часть из которых проводящая, а другая непроводящая, проводимость в системе возникает при критической концентрации проводящих сфер $n_c \sim 0.27-0.3$, а $z_i(R)$ увеличивается до $6.5-7.5$, если к системе приложено внешнее давление. При таком значении $z_i(R)$ практически все проводящие сферы должны входить в перколяционный кластер. В нашем же случае из-за наличия сил взаимодействия между частицами количество степеней свободы у них уменьшается, как и количество контактов между ними. Вследствие этого общее количество частиц, $n_{2c} \sim 0.6$, необходимое для образования порога перколяции, увеличивается вдвое по сравнению с упаковкой макросфер.

4. Заключение

В работе обнаружены два интересных явления — модификация размерного эффекта экситонов в КТ CdS, осажденных на сферическую поверхность, и образование фазового перколяционного перехода в смеси сферических частиц двух сортов: чистых сфер SiO₂ и покрытых КТ CdS. В суспензии последние имеют сферическую форму, но, осаждаясь на поверхность сферы, деформируются, причем такая деформация становится тем больше, чем меньше радиус сфер SiO₂. Это приводит к уменьшению количества направлений квантования движения экситонов в КТ, размерный эффект которых

сохраняется только в направлении, нормальном к сферической поверхности. Как показано, для величин покрытия $P < P_0$ и размеров КТ, порядка боровского радиуса экситонов, размерный эффект последних в основном определяется величиной поверхностной энергии, деформирующей КТ, т.е. величиной R . В результате энергия основного состояния экситонов зависит не только от размера КТ, но и от размера темплаты, на которой последние выращены. Второе явление, обнаруженное в работе, это фазовый переход в смеси двух сортов частиц, ЧС и НЧ, которые образуют не регулярную решетку, а топологически-неупорядоченную сеть, средняя плотность которой меньше, чем у случайной упаковки [20]. Было обнаружено, что для формирования перколяционного кластера связанных НЧ в такой сети необходимо почти вдвое больше частиц в смеси, чем в макросистемах. Значительное увеличение критической концентрации частиц, необходимых для фазового перехода, обусловлено силами взаимодействия между частицами, предположительно ван-дер-ваальсовыми и электростатическими, формирующими цепочкоподобные структуры с предельно малым координационным числом и большой величиной пористости.

Список литературы

- [1] *Nanocrystal quantum dots*, ed. by V.I. Klimov (CRC Press, Taylor & Francis Group, London—N.Y., 2010).
- [2] *Semiconductor Nanocrystals: From Basic Principles to Applications*, ed. by A.L. Efros, D.L. Lockwood, L. Tsybeskov (Springer Science + Business Media, New York, 2003).
- [3] R.G. Chaudhuri, S. Paria. *Chem. Rev.*, **112**, 2373 (2012).
- [4] A.L. Rogach, D. Nagesha, J.W. Ostrander, M. Giersig, N.A. Kotov. *Chem. Mater.*, **12**, 2676 (2000).
- [5] Y. Fang, W.S. Loc, W. Lu, J. Fang. *Langmuir*, **27**, 14091 (2011).
- [6] N.V. Bondar, M.S. Brodyn, Yu.V. Yermolayeva, A.V. Tolmachev. *Physica E*, **43**, 1882 (2011).
- [7] W. Stober, A. Fink. *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- [8] T.W. Melnyk, O. Knop, W.R. Smithn. *Can. J. Chem.*, **55**, 1745 (1977).
- [9] D. Scott, Ch.A. Tout. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **241**, 109 (1989).
- [10] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edn (Academic Press, London, 1992).
- [11] *Powder Technology Handbook*, 3rd, edn, ed. by H. Masuda, K. Higashitani, H. Yoshida (CRC Press, Taylor & Francis Group, London—N.Y., 2006).
- [12] N.V. Bondar. *J. Luminesc.*, **130**, 1 (2010).
- [13] A.B. Yu, C.L. Feng, R.P. Zou, R.Y. Yang. *Powder Tech.*, **130**, 70 (2003).
- [14] C.L. Feng, A.B. Yu. *J. Colloid and Interface Sci.*, **231**, 136 (2000).
- [15] R.M. German. *Powder Tech.*, **253**, 368 (2003).
- [16] D. Bouvard, F.F. Lange. *Acta Metal. Mater.*, **39** (12), 3083 (1991).
- [17] C.-H. Kuo., P.K. Gupta. *Acta Metal. Mater.*, **43** (1), 397 (1995).

- [18] D. Ben-Avraham, S. Havlin. *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2000).
- [19] L. Oger, J.P. Troadec, D. Bideau. *Powder Tech.*, **46**, 133 (1986).
- [20] A.S. Ioselevich, A.A. Kornyshev. *Phys. Rev. E*, **65**, 021 301 (2002); А.С. Иоселевич. Тез. докт. дис. (Черноголовка, 2005).

Редактор А.Н. Смирнов

Photoluminescence and confinement effects of excitons in porous disordered films

N.V. Bondar*, M.S. Brodyn*, A.M. Brodin⁺,
N.A. Matveevskaya[•]

* Institute of Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

⁺ National Technical University of Ukraine „KPI“,
03056 Kiev, Ukraine

[•] Institute for Single Crystals
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
61001 Kharkov, Ukraine

Abstract In this paper we investigate quantum size effect of excitons in the semiconductor quantum dots on the surface of SiO₂ nanospheres, and a percolation phase transition in films based on mixtures of uncoated SiO₂ nanospheres with those coated with CdS quantum dots (nanoparticles SiO₂/CdS). We find that, due to high surface energy of the spheres, the quantum dots deposited on their surface are distorted, which modifies the exciton quantum size effect, so that the latter is retained only in the direction orthogonal to the surface of the spheres. Consequently, the ground- state energy exhibits an intricate dependence on the size of quantum dots and silica spheres. Based on optical spectra of the films, we find for the first time that nanoparticles at first form small clusters, which then develop into a percolation cluster at a critical nanoparticle concentration of about 60%. This concentration is about two times larger than that is expected from the model of geometrical „colored percolation“, which is a consequence of interactions between nanoparticles. It is obtained and analyzed relations between the main parameters of the percolation transition, such as film porosity, coordination number, and the fraction of inclusions within a percolating cluster.